

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 00 526.9

**Anmeldetag:** 09. Januar 2003

**Anmelder/Inhaber:** hte Aktiengesellschaft the high throughput  
experimentation company, Heidelberg, Neckar/DE

**Bezeichnung:** Silberhaltige Katalysatoren zur Umsetzung von  
Substraten mit C-C-Doppelbindungen

**IPC:** B 01 J 23/50

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 22. Oktober 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Werner

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

hte Aktiengesellschaft  
the high throughput experimentation company

9. Januar 2003  
H100003 MR/HT/CGZ

---

**Silberhaltige Katalysatoren**  
**zur Umsetzung von Substraten mit C-C-Doppelbindungen**

---

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein silberhaltiges Katalysator-System, welches zur Umsetzung von Substraten mit mindestens einer C-C-Doppelbindung mit mindestens einer sauerstoffhaltigen oder sauerstoff-liefernden Komponente unter Bildung mindestens eines Epoxides eingesetzt werden kann. Der erfindungsgemäße silberhaltige Katalysator zeichnet sich dadurch aus, dass seine Aktivität sowie seine Selektivität bezüglich des Zielproduktes gegenüber silberhaltigen Katalysatoren aus dem Stand der Technik signifikant erhöht ist, und zwar bedingt durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung, in welchem die Synthese eines Silber-Amin Komplexes bei Abwesenheit von Licht und bei Temperaturen unterhalb Raumtemperatur durchgeführt wird.

Die Verwendung von silberhaltigen Katalysatoren für Umsetzungen von Substanzen mit mindestens einer C-C-Doppelbindung ist im Stand der Technik ausführlich behandelt.

So beschreibt die US 2 279 470 ganz allgemein die Epoxidierung von Olefinen in Gegenwart von molekularem Sauerstoff an "aktiven Silberoberflächen-Katalysatoren".

Die EP-B 0 326 392 betrifft u.a. die selektive Epoxidierung von 1,3-Butadien zu Vinyloxiran in Gegenwart eines Silber enthaltenden Katalysators. Dabei wird zur Umsetzung Halogenkohlenwasserstoff im ppm-Bereich mit zugefahren, der

Temperaturbereich wird auf 75°-325°C sowie der Olefinumsatz auf 0,1-75% beschränkt. Die zugehörigen US-Patente der Familie (z. B. US 4 897 498, US 4 950 773) schränken sich auf promotierte Silberkatalysatoren ein, wobei Alkalisalze als Dotierungskomponenten fungieren.

5

In der US 5 362 890 wird zusätzlich ein gesättigter Kohlenwasserstoff als Co-Feed verwendet. Das Patent betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Vinyloxiran aus beispielsweise 1,3-Butadien, wobei 40-90 mol-% paraffinischer Kohlenwasserstoff im Eduktstrom als Co-Feed Verwendung findet. Der  
10 Reaktionstemperaturbereich liegt hier zwischen 175°C und 230°C.

In keiner der vorstehend genannten Druckschriften wird ein silberhaltiger Katalysator offenbart, der unter kontrollierten Bedingungen, insbesondere der Abwesenheit von Licht und bei Temperaturen unterhalb Standard-  
15 Raumtemperatur (25°C) hergestellt wurde.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, einen silberhaltigen Katalysator für die Umsetzung von Verbindungen mit mindestens einer C-C-Doppelbindung bereitzustellen, insbesondere für die Umsetzung von 1,3-Butadien  
20 zu Vinyloxiran, der sich gegenüber dem Stand durch erhöhte Aktivität und/oder Umsatz und/oder Selektivität bei ähnlichen Reaktionsbedingungen auszeichnet.

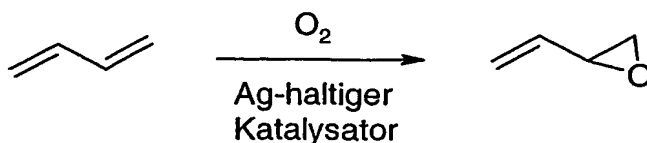
Überraschenderweise wurde gefunden, dass deutlich erhöhte Umsätze, Ausbeuten und/oder Selektivitäten erreicht werden können, wenn der silberhaltige  
25 Katalysator unter Abwesenheit von Licht und/oder bei Temperaturen unterhalb von Raumtemperatur hergestellt wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein silberhaltiges Katalysator-System, welches zur Umsetzung von Substraten mit mindestens einer C-C-Doppelbindung mit  
30 mindestens einer sauerstoffhaltigen oder sauerstoff-liefernden Komponente unter Bildung mindestens eines Epoxids eingesetzt werden kann. Der erfindungsgemäße silberhaltige Katalysator zeichnet sich dadurch aus, dass seine

Aktivität gegenüber silberhaltigen Katalysatoren aus dem Stand der Technik signifikant erhöht ist, und zwar bedingt durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung, in welchem die Synthese eines Silber-Amin Komplexes bei Abwesenheit von Licht und bei Temperaturen unterhalb von Raumtemperatur durchgeführt wird. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des hier in Rede stehenden Katalysators zur Umsetzung von Substraten mit mindestens einer C-C-Doppelbindung mit mindestens einer sauerstoffhaltigen oder sauerstoff-liefernden Komponente unter Bildung mindestens eines Epoxids, insbesondere die entsprechende Umsetzung von 1,3 Butadien zu Vinyloxiran.

Ein Ausgangs- bzw. Zwischenprodukt, welches für die chemische Industrie von besonderer Bedeutung ist, ist das Vinyloxiran (VO; 1,3-Epoxybuten). VO ist aufgrund seiner Doppelfunktionalisierung (reaktiver Epoxidring, Doppelbindung) ein wichtiges (reaktives) Zwischenprodukt. Es kann es beispielsweise durch eine ring-öffnende Isomerisierung in Crotonaldehyd umgelagert werden, welches wiederum ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Vitamin-E-Synthese, zur Herstellung von Sorbinsäure (Konservierungsmittel in der Nahrungs- und Futtermittelindustrie) sowie zur Synthese von 3-Methoxybutanol (Schmiermittel, z.B. bei Stoßdämpfen) ist. Ebenso kann die sauerkatalysierte Ringöffnung des Epoxidringes in das entsprechende Diol leicht durchgeführt werden.

Ohne die allgemeine Gültigkeit des Schutzbereiches der vorliegenden Erfindung einzuschränken, soll im Folgenden in beispielhafter Weise die Erfindung u.a. mittels der Epoxidierung von 1,3-Butadien zu Vinyloxiran unter Verwendung des erfindungsgemäßen silberhaltigen Katalysators erläutert werden. Das Umsetzen von 1,3 Butadien in der Gasphase zu Vinyloxiran erfolgt gemäß folgender Reaktionsgleichung:



**Reaktionsgleichung:** Partialoxidation von 1,3-Butadien in Gegenwart von Sauerstoff und von einem silberhaltigen Katalysatorsystem

5 Dies stellt allerdings nicht in Abrede, dass der erfindungsgemäße Katalysator auch für andere Umsetzungen, enthaltend die Reaktion mindestens einer C-C-Doppelbindung mit mindestens einer sauerstoffhaltigen und/oder sauerstoffliefernden Substanz, eingesetzt werden kann.

10 Wesentliche in der vorliegenden Anmeldung verwendete Begriffe sollen im Folgenden definiert werden:

Unter einem "Epoxid" im Sinne der vorliegenden Verbindung ist jede Substanz zu verstehen, die mindestens ein Sauerstoffatom enthält, welches zu zwei benachbarten, d.h. durch eine chemische Bindung verknüpften, 15 Kohlenstoffatomen eine Bindung aufweist, die über das Maß einer physikalischen Wechselwirkung hinausgeht, d.h. die insbesondere über eine chemische (kovalente) Bindung mit den besagten benachbarten Kohlenstoffatomen verknüpft sind.

20 Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendeten Begriffe "Umsatz", "Selektivität" und "Ausbeute" sind so zu verstehen, wie sie in Fitzer, Fritz, Emig, *Technische Chemie*, Springer, Heidelberg, 4. Auflage, 1996, definiert sind.

Der im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendete Begriff "Abwesenheit von Licht" benennt jeden Zustand, in welchem der Zutritt von Licht, d.h. 25 zumindest von Photonen im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 800 nm, zum Reaktionsraum durch konstruktive oder andere Maßnahmen vermindert oder verhindert wird. Bezüglich der Maßnahmen bestehen keinerlei Beschränkungen.

30 Der im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendete Begriff "unterhalb Raumtemperatur" meint jede Temperatur, die so signifikant unterhalb von 25°C liegt, dass die Reaktion messbar anders, beispielsweise langsamer, abläuft als sie

das bei Raumtemperatur täte. Insbesondere soll der Ablauf der Nebenreaktion der Reduktion von Silber-Ionen zu metallischem Silber so weit als möglich unterdrückt werden.

- 5 Im Folgenden soll nun die Erfindung ausführlich beschrieben sowie sollen bevorzugte Ausführungsformen benannt werden.

Bezüglich der Herstellung des Katalysators, die in den Ausführungsbeispielen exemplarisch beschrieben ist, gelten keine Einschränkungen, außer dass das  
10 katalytisch aktive Material nach dem Herstellungsverfahren zumindest Ag enthalten muss, sowie dass während des Herstellungsverfahrens zumindest teilweise Abwesenheit von Licht und/oder das Vorliegen einer Temperatur unterhalb von Raumtemperatur sichergestellt ist.

- 15 Das Silber kann dabei alleine vorliegen oder in Verbindung mit mindestens einem weiteren Element. Weiterhin ist es bevorzugt, dass das Silber zumindest teilweise auf mindestens einem Träger aufgebracht ist. Das Silber kann dabei in metallischer, oxidischer, gemischtvalenter Form, als komplexiertes Ion, als reduziertes Spezies, sowie in einer stöchiometrischen oder in einer  
20 unstöchiometrischen Zusammensetzung vorliegen.

Dabei liegt das Silber in einer bevorzugten Ausführungsform in komplexierter Form vor. Als Komplexbildner können alle Substanzen verwendet werden, von denen der Fachmann weiß, dass sie mit Silber zumindest teilweise eine  
25 Koordinationsverbindung eingehen. Dabei sind Amine, Diamine, Alkohole, Alkandiole, EDTA, funktionalisierte Carbonsäure und -disäuren bevorzugt. Ethylendiamin ist besonders bevorzugt. Das vorstehend Offenbarte gilt vorzugsweise für alle Stadien vor der Kalzinierung.

- 30 In einer weiter bevorzugten Ausführungsform liegt das Silber in reduzierter Form vor. Als reduzierendes Agens kann bei der Synthese der Aktivmasse jede dem Fachmann bekannte Substanz eingesetzt werden, welche die Oxidationszahl des

Silbers im jeweils vorliegenden Zustand zumindest teilweise reduziert. Bevorzugt wird ein Alkan, ein Alkohol, ein Amin oder ein anderes organisches Molekül eingesetzt, welches aufgrund seines Redoxpotentials in der Lage ist, das Material in eine katalytisch aktive und/oder selektive Form umzuwandeln. Der Einsatz von  
5 Ethanolamin ist dabei besonders bevorzugt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform liegt das Silber sowohl in reduzierter Form als auch in komplexierter Form vor. Beispielhaft kann ein solches Verfahren wie folgt aussehen: Oxalsäure und Ethylendiamin werden  
10 vorgelegt. Dazu wird Silberoxid, welches in Wasser gelöst ist, gegeben. Zu dieser Mischung wird Ethanolamin zugegeben. Zahlenwerte sind in den Ausführungsbeispielen angegeben. Diese Lösung kann nun auf einen Träger aufgebracht werden.

15 Die aktive, silberhaltige Masse kann in beliebiger Form auf einen Träger aufgebracht, mit einem Träger in Kontakt gebracht oder auf einen Träger aufimprägniert werden. Das Silber bzw., die silberhaltige Masse kann dabei aus der Gasphase oder aus der flüssigen Phase oder als Pulver oder in jeder beliebigen Kombination aus den vorstehend genannten Verfahren mit dem Trägermaterial in  
20 Kontakt gebracht werden.

Das Inkontaktbringen kann aus mindestens einem der Verfahren aus der nachstehend genannten Gruppe bestehen, ohne allerdings auf diese Gruppe beschränkt zu sein: Tränken, Eintauchen, Imprägnieren, Gasphasen-Abscheidung,  
25 Vermischen, Vermahlen, Sputtern, elektrochemische Abscheidung, stromlose chemische Abscheidung, Aufdampfen, Aufstreichen einer pastösen Masse, Pulver-Abscheidung, Ausfällen aus oder in eine Lösung, Sprühtrocknen. Das Aufbringen durch Inkontaktbringen des Trägermaterials mit einer wässrigen Phase ist dabei besonders bevorzugt.

30

Als Trägermaterial für das Silber bzw. die silberhaltige Masse kommen im Prinzip alle Materialien in Frage, die mit Silber bzw. der silberhaltigen Masse in Kontakt

gebracht werden können. In einer bevorzugten Ausführungsform besteht das mindestens eine Trägermaterial aus mindestens einer Komponente ausgewählt aus der folgenden Gruppe: Silikate, insbesondere  $\text{SiO}_2$ ; Aluminiumoxide, insbesondere  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; Schichtsilikate, insbesondere Steatit; Oxide der  
5 Metalle der Haupt- und Nebengruppen und dabei insbesondere  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ; Cer-Oxid(e), Mischoxide, gemischte Oxide oder Oxide, in denen Teile der Gitterplätze eines reinen Oxides, beispielsweise eines Silikates, durch mindestens ein weiteres Element ersetzt sind, und dabei insbesondere Zeolithe; kohlenstoffhaltige Träger und dabei insbesondere Graphit und/oder Aktivkohle, Carbide; Nitride sowie  
10 Mischungen aus mindestens zwei der vorstehend genannten Träger-Materialien. Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -haltige Träger besonders bevorzugt.

Der Gehalt an Ag bezogen auf das Trägermaterial und ausgedrückt in Gewichts-  
15 Prozent reicht im Sinne der vorliegenden Erfindung von 0,01% bis zu 10%. Ein Gewichtsanteil von 0,1% bis 2,5% ist dabei besonders bevorzugt. Dieser Gewichtsanteil bezieht sich auf den Träger Steatit und ist limitiert durch mögliche Wasseraufnahme, die nicht in die o.a. Zahlenwerte einfließen soll.

20 Das Silber kann als alleinige Komponente oder zusammen mit dem Träger den Katalysator bilden, oder es ist möglich, dass dem Silber weitere Elemente zugegeben werden. Diese weiteren Elemente können Elemente sein der Gruppen 1-17 des Periodensystems der Elemente, und bevorzugt aus den Gruppen 1 bis 12 und der Gruppe 17 ausgewählt werden. Besonders bevorzugt werden die  
25 Elemente K, Rb, Cs, Sr, und Ba. Bezüglich der Anzahl an zusätzlichen Elementen und/oder deren prozentualen Anteil besteht keine Beschränkung.

Prinzipiell kann der Katalysator in der vorliegenden Erfindung sowohl als Aktivmasse ungeträgert (d.h. als Vollkatalysator) oder auf einem der oben  
30 genannten Träger-Materialien vorliegen (d.h. als Schalenkatalysator, wenn der Träger überwiegend nicht porös ist, oder als Träger-Katalysator im Falle eines überwiegend porösen Trägers).



Das Kalzinieren des Katalysators, beispielsweise nach dem Aufbringen des Silbers bzw. der silberhaltigen Masse und optional einer weiteren Komponenten und/oder nach einem Trocknungs-Schritt, kann im Prinzip bei jeder Temperatur  
5 erfolgen, die für die erfindungsgemäße katalytische Anwendung unter normalen Betriebsbedingungen eine ökonomisch tolerierbare Lebensdauer des Katalysators ergibt. Temperaturen zwischen 200°C und 800°C sind für den Kalzinier-Schritt bevorzugt und Temperaturen von 200°C bis 500°C sind besonders bevorzugt und Temperaturen von 200°C bis unterhalb von 300°C sind weiter bevorzugt.

10

Das Kalzinieren kann dabei entweder an Luft stattfinden oder aber in einer kontrollierten Atmosphäre. Unter kontrollierten Atmosphären im Sinne der vorliegenden Erfindung werden verstanden: Inertgase, reduzierende Atmosphären, beispielsweise Formiergase enthaltend Wasserstoff, Wasserdampf, CO, CO<sub>2</sub>,  
15 oxidierende Atmosphären, Reaktivgase, Atmosphären unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck, insbesondere Vakuum sowie alle möglichen Kombinationen und/oder Mischungen der vorstehend genannten Atmosphären.

Nach dem Kalzinieren kann mindestens ein Schritt der Nachbehandlung erfolgen, wobei zur Nachbehandlung im Prinzip jeder Schritt eingesetzt werden kann, den  
20 der Fachmann zur Nachbehandlung von Katalysatoren ganz allgemein einsetzen würde.

Das Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators ist insbesondere dadurch gekennzeichnet, dass es in Abwesenheit von Licht (wie oben definiert) und/oder bei Temperaturen durchgeführt wird, die gegenüber Raumtemperatur erniedrigt sind (wie gleichfalls oben definiert). Diese Bedingungen müssen für mindestens einen Schritt der Katalysatorherstellung bis hin zu Kalzinierung erfüllt sein. In einer bevorzugten Ausführungsform ist diese  
25 Bedingung oder sind diese Bedingungen für alle Schritte zur Herstellung des  
30 erfindungsgemäßen Materials bis hin zu Kalzinierung erfüllt.

Insgesamt enthält das Verfahren zur Herstellung des silberhaltigen Katalysators wenigstens einen der beiden folgenden Schritte:

- (I) Umsetzen einer silberhaltigen Komponente mit mindestens einem Komplexbildner,
- 5 (II) Umsetzen einer silberhaltigen Komponente mit mindestens einem reduzierenden Agens,

wobei wenigstens einer der Schritte zumindest teilweise bei Abwesenheit von Licht oder bei Temperaturen unterhalb von Raumtemperatur durchgeführt wird  
10 oder bei Abwesenheit von Licht und bei Temperaturen unterhalb von Raumtemperatur. Optional kann das Verfahren wenigstens einen weiteren der folgenden Schritte enthalten:

- (III) Inkontaktbringen der silberhaltigen Komponente aus (I) und/oder (II) mit einem Träger,
  - 15 (IV) Kalzinieren des in Kontakt gebrachten Trägers aus (III),
- wobei auch hier einer oder beide dieser Schritte optional bei Abwesenheit von Licht oder bei Temperaturen unterhalb von Raumtemperatur durchgeführt werden kann, oder bei Abwesenheit von Licht und bei Temperaturen unterhalb von Raumtemperatur.

20 Bezüglich der Verbindungen, die mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisen, und die unter Verwendung des erfindungsgemäßen silberhaltigen Katalysators umgesetzt werden sollen, bestehen keine Beschränkungen. Bevorzugt ist dabei der Einsatz von n-Butenen wie 1- Buten und/oder 2-Buten (cis/trans). Der Einsatz von  
25 1,3-Butadien ist dabei besonders bevorzugt.

Bezüglich der sauerstoffhaltigen oder sauerstoff-liefernden Komponenten oder Substanzen, die im Sinne der vorliegenden Erfindung zur Umsetzung mit  
30 mindestens einer Verbindung, die mindestens eine C-C-Doppelbindung enthält, eingesetzt werden soll, bestehen keine prinzipiellen Beschränkungen. Bevorzugt sind dabei Sauerstoff, Gase, die Sauerstoff enthalten, insbesondere Luft, sowie Wasser, wässrige Gemische, Wasserdampf, Mischungen enthaltend

Hydroperoxide in fluidem Zustand oder beliebige Gemische von mindestens zwei der vorstehend genannten Substanzen. Es ist weiter bevorzugt, dass die sauerstoffhaltigen oder sauerstoff-liefernden Komponenten überwiegend als Gase vorliegen, insbesondere wenn die Reaktion in einem Festbett durchgeführt werden soll.

In einer bevorzugten Anwendung werden Alkene, bevorzugt Alkadiene, weiterhin bevorzugt 1,3-Butadien in Gegenwart von Sauerstoff oder einer Sauerstoffhaltigen Eduktgaskomponente zu den entsprechenden Epoxiden umgesetzt, bevorzugt wird dabei Vinyloxiran aus 1,3-Butadien gebildet, jeweils in Anwesenheit des erfindungsgemäßen Katalysators.

Das Verfahren zur Umsetzung der oben beschriebenen Edukte in der Gasphase in Anwesenheit von einem der oben beschriebenen Katalysatoren mit dem Ziel der Herstellung von Epoxiden wird in einer bevorzugten Ausführungsform in einem mit mindestens einem erfindungsgemäßen silberhaltigen Katalysator beschickten Festbettreaktor durchgeführt, wobei ein Rohrreaktor mit Festbett besonders bevorzugt ist. Als Reaktionstemperatur für die erfindungsgemäße Reaktion unter Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators ist eine Temperatur zwischen 225°C und 350°C bevorzugt. Für die Raumgeschwindigkeit des Gases (GHSV) sind Werte von 100 bis 25000 h<sup>-1</sup> bevorzugt, weiterhin bevorzugt von 2000 bis 20000 h<sup>-1</sup>. In den Ausführungsbeispielen werden Umsatz, Selektivität und Ausbeute für verschiedene Temperaturen und Werte der GHSV gezeigt.

Die im Folgenden angegebenen Ausführungsbeispiele sollen die vorliegende Erfindung sowie ihre technischen Vorteile exemplarisch illustrieren. Aus den Beispielen kann keine Einschränkung des Offenbarungsgehaltes der allgemeinen Beschreibung abgeleitet werden.

Beispiel 1: Umsetzung von Butadien zu Vinyloxiran unter Verwendung eines silberhaltigen Katalysators T3131 (Vergleichsbeispiel):

Für das silberhaltige Katalysator-System T3131 wird die Synthese des Silber-Aminkomplexes bei Raumtemperatur und Tageslicht durchgeführt. Dabei kommen Nitrate in wässriger Lösung zum Einsatz. Zur Synthese des Ag-Aminkomplexes werden 6,3 g Oxalsäure, 6 g Ethylendiamin und 11,6 g  $\text{Ag}_2\text{O}$  in 25 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und 1,7 g Ethanolamin zugegeben. Als Träger dienen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kugeln von Ceramtec (Granulat, Durchmesser ca. 1 mm). Die Silberbeladung beträgt im vorliegenden Falle 2,5 Gew.-% Ag auf dem Träger. Anschließend wird das Material für 2 Stunden bei  $290^\circ$  im Ofen temperaturbehandelt; dabei strömen 6 l/min Luft über das Material. In Tabelle 1 sind exemplarische Ergebnisse für die Umsetzung von Butadien zu Vinyloxiran (VO) unter Verwendung des Katalysators T3131 angegeben. Dazu wird beispielsweise 1 ml des Materials (Katalysatorvolumen wird explizit in den Tabellen angegeben) in einem Edelstahlrohrreaktor mit 8 mm Innendurchmesser (unter den Reaktionsbedingungen inert, keine Aktivität bzgl. der Zielreaktion) eingebracht und von außen auf Reaktionstemperatur geheizt. Die Produktgasanalyse erfolgt über eine Kopplung eines Mikro-GC zur Trennung der Leichtsieder (Butadien) und eines GC/MS mit einer Hewlett Packard HP-5-Säule zur Trennung und Bestimmung der Oxygenate.

Tabelle 1:

Katalysator-Nr.	Einbauvolumen	Temperatur [°C]	GHSV [h <sup>-1</sup> ]	Umsatz	Sel zu VO	Ausbeute VO
T 3131	2,0ml	180	12000	2,49	7,15	0,18
T 3131	1,0 mL	180	12000	0,25	58,38	0,15
T 3131	1ml/1ml Korund	180	12000	0,00	0,00	0,00
T 3131	1ml/1ml Korund	180	6000	2,65	45,19	1,20
T 3131	1,0 mL	180	6000	3,33	5,73	0,19
T 3131	2,0ml	180	6000	1,96	0,00	0,00
T 3131	1ml/1ml Korund	200	12000	3,72	100,00	3,72
T 3131	1,0 mL	200	12000	0,00	0,00	0,00
T 3131	2,0ml	200	12000	0,00	0,00	0,00
T 3131	1ml/1ml Korund	200	6000	6,37	100,00	6,37
T 3131	2,0ml	200	6000	0,35	100,00	0,35
T 3131	1,0 mL	200	6000	0,00	0,00	0,00
T 3131	1ml/1ml Korund	200	3000	5,81	100,00	5,81
T 3131	1,0 mL	200	3000	1,34	79,55	1,07
T 3131	2,0ml	200	3000	3,46	6,34	0,22
T 3131	1ml/1ml Korund	220	12000	1,91	100,00	1,91
T 3131	1,0 mL	220	12000	1,84	29,58	0,54
T 3131	2,0ml	220	12000	0,48	0,00	0,00
T 3131	1ml/1ml Korund	220	6000	11,51	100,00	11,51
T 3131	2,0ml	220	6000	2,09	67,08	1,40
T 3131	1,0 mL	220	6000	0,74	100,00	0,74
T 3131	1ml/1ml Korund	220	3000	23,85	100,00	23,85
T 3131	1,0 mL	220	3000	4,20	97,57	4,09
T 3131	2,0ml	220	3000	4,16	41,65	1,73
T 3131	1ml/1ml Korund	240	12000	13,29	100,00	13,29
T 3131	1,0 mL	240	12000	4,91	99,04	4,86
T 3131	2,0ml	240	12000	5,65	82,20	4,64
T 3131	1ml/1ml Korund	240	6000	22,26	100,00	22,26
T 3131	2,0ml	240	6000	5,35	100,00	5,35
T 3131	1,0 mL	240	6000	3,80	100,00	3,80
T 3131	1ml/1ml Korund	240	3000	32,13	100,00	32,13
T 3131	1,0 mL	240	3000	8,40	100,00	8,40
T 3131	2,0ml	240	3000	4,78	100,00	4,78
T 3131	1ml/1ml Korund	260	12000	32,53	100,00	32,53
T 3131	1,0 mL	260	12000	19,17	100,00	19,17
T 3131	2,0ml	260	12000	21,14	80,53	17,02
T 3131	1ml/1ml Korund	260	6000	40,64	91,95	37,37
T 3131	2,0ml	260	6000	13,30	96,49	12,83
T 3131	1,0 mL	260	6000	11,12	100,00	11,12
T 3131	1,0 mL	260	3000	23,46	70,50	16,54
T 3131	1ml/1ml Korund	260	3000	68,38	16,84	11,52
T 3131	2,0ml	260	3000	18,10	42,84	7,76
T 3131	1,0 mL	280	12000	46,19	53,75	24,83
T 3131	2,0ml	280	12000	56,48	26,40	14,91
T 3131	1ml/1ml Korund	280	12000	79,47	7,83	6,23
T 3131	1,0 mL	280	6000	30,49	67,81	20,68
T 3131	2,0ml	280	6000	36,32	30,23	10,98
T 3131	1ml/1ml Korund	280	6000	88,05	0,00	0,00
T 3131	1,0 mL	280	3000	62,69	9,88	6,19
T 3131	1ml/1ml Korund	280	3000	89,55	0,00	0,00
T 3131	2,0ml	280	3000	95,38	0,00	0,00
T 3131	1,0 mL	300	12000	93,61	0,00	0,00
T 3131	1ml/1ml Korund	300	12000	88,26	0,00	0,00
T 3131	2,0ml	300	12000	100,00	0,00	0,00
T 3131	1,0 mL	300	6000	92,52	0,00	0,00
T 3131	1ml/1ml Korund	300	6000	87,39	0,00	0,00
T 3131	2,0ml	300	6000	100,00	0,00	0,00
T 3131	1,0 mL	320	12000	93,85	0,00	0,00
T 3131	1ml/1ml Korund	320	12000	89,07	0,00	0,00
T 3131	2,0ml	320	12000	100,00	0,00	0,00

Beispiel 2: Umsetzung von Butadien zu Vinyloxiran unter Verwendung des erfindungsgemäßen silberhaltigen Katalysators T3326:

5 Für das silberhaltige Katalysator-System T3326 wird die Synthese analog zu Beispiel 1 durchgeführt. Die einzigen Unterschiede sind, dass hier die Synthese in Dunkelheit und unter Eisbadkühlung (0°C) durchgeführt wird. Zudem werden 0,001 Gew.-% Cs in Form von CsNO<sub>3</sub> als Dotierungskomponente zugegeben. In  
10 Tabelle 2 sind exemplarische Ergebnisse für die Umsetzung von Butadien zu Vinyloxiran (VO) unter Verwendung des Katalysators T3326 angegeben.

Wie man deutlich erkennen kann, werden im Vergleich zum Katalysator aus Beispiel 1, der nicht dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren unterworfen wurde, Ausbeuten bezüglich des Vinyloxirans erreicht, die um bis zu einen Faktor  
15 3 besser sind (bei gleicher oder verbesserter Selektivität). Dies gilt insbesondere in dem Sinne, dass Ausbeute, Umsatz und Selektivität über die gesamte Breite der Bedingungen, d.h. systematisch, verbessert sind. Somit ist der technische Vorteil des erfindungsgemäßen silberhaltigen Katalysators für den Fachmann klar erkennbar.

20

Tabelle 2:

Katalysator-Nr.	Einbauvolumen	Temperatur [°C]	GHSV [h <sup>-1</sup> ]	Umsatz	Sel zu VO	Ausbeute VO
T 3326	2,0ml	180	12000	15,49	100,00	15,49
T 3326	1ml/1ml Korund	180	12000	10,11	100,00	10,11
T 3326	1,0 mL	180	12000	7,87	100,00	7,87
T 3326	2,0ml	180	6000	22,95	100,00	22,95
T 3326	1ml/1ml Korund	180	6000	20,24	100,00	20,24
T 3326	1,0 mL	180	6000	15,60	100,00	15,60
T 3326	2,0ml	200	12000	36,48	100,00	36,48
T 3326	1ml/1ml Korund	200	12000	26,59	100,00	26,59
T 3326	1,0 mL	200	12000	20,84	100,00	20,84
T 3326	2,0ml	200	6000	46,15	100,00	46,15
T 3326	1ml/1ml Korund	200	6000	38,78	100,00	38,78
T 3326	1,0 mL	200	6000	32,09	100,00	32,09
T 3326	2,0ml	200	3000	63,69	100,00	63,69
T 3326	1ml/1ml Korund	200	3000	50,20	100,00	50,20
T 3326	1,0 mL	200	3000	49,71	100,00	49,71
T 3326	2,0ml	220	12000	56,54	100,00	56,54
T 3326	1ml/1ml Korund	220	12000	43,54	100,00	43,54
T 3326	1,0 mL	220	12000	43,01	100,00	43,01
T 3326	2,0ml	220	6000	67,48	100,00	67,48
T 3326	1ml/1ml Korund	220	6000	56,93	100,00	56,93
T 3326	1,0 mL	220	6000	54,81	100,00	54,81
T 3326	2,0ml	220	3000	83,25	100,00	83,25
T 3326	1,0 mL	220	3000	74,78	100,00	74,78
T 3326	1ml/1ml Korund	220	3000	71,19	100,00	71,19
T 3326	2,0ml	240	12000	82,33	100,00	82,33
T 3326	1,0 mL	240	12000	66,61	100,00	66,61
T 3326	1ml/1ml Korund	240	12000	61,88	100,00	61,88
T 3326	2,0ml	240	6000	81,26	100,00	81,26
T 3326	1,0 mL	240	6000	72,71	100,00	72,71
T 3326	1ml/1ml Korund	240	6000	69,91	100,00	69,91
T 3326	1,0 mL	240	3000	86,89	100,00	86,89
T 3326	2,0ml	240	3000	89,99	81,80	73,62
T 3326	1ml/1ml Korund	240	3000	79,50	77,05	61,25
T 3326	2,0ml	260	12000	89,95	84,07	75,62
T 3326	1ml/1ml Korund	260	12000	70,99	100,00	70,99
T 3326	1,0 mL	260	12000	97,12	10,39	10,09
T 3326	1,0 mL	260	6000	86,65	100,00	86,65
T 3326	2,0ml	260	6000	90,62	75,77	68,66
T 3326	1ml/1ml Korund	260	6000	77,06	87,20	67,20
T 3326	1,0 mL	260	3000	95,49	41,38	39,51
T 3326	1ml/1ml Korund	260	3000	82,87	27,89	23,11
T 3326	2,0ml	260	3000	93,21	12,76	11,89
T 3326	1ml/1ml Korund	280	12000	76,05	60,61	46,10
T 3326	2,0ml	280	12000	100,00	4,66	4,66
T 3326	1,0 mL	280	12000	100,00	2,23	2,23
T 3326	1ml/1ml Korund	280	6000	81,11	37,78	30,64
T 3326	1,0 mL	280	6000	95,32	12,47	11,89
T 3326	2,0ml	280	6000	95,17	1,63	1,55
T 3326	1ml/1ml Korund	280	3000	85,00	3,33	2,83
T 3326	1,0 mL	280	3000	100,00	1,35	1,35
T 3326	2,0ml	280	3000	91,35	0,00	0,00
T 3326	1ml/1ml Korund	300	12000	79,43	28,68	22,78
T 3326	2,0ml	300	12000	100,00	0,86	0,86
T 3326	1,0 mL	300	12000	100,00	0,57	0,57
T 3326	1ml/1ml Korund	300	6000	85,26	9,40	8,01
T 3326	1,0 mL	300	6000	100,00	0,98	0,98
T 3326	2,0ml	300	6000	100,00	0,00	0,00
T 3326	1ml/1ml Korund	320	12000	80,88	11,72	9,48
T 3326	1,0 mL	320	12000	100,00	0,26	0,26
T 3326	2,0ml	320	12000	100,00	0,16	0,16

Beispiel 3: Umsetzung von Butadien zu Vinyloxiran unter Verwendung des erfindungsgemäßen silberhaltigen Katalysators T3327:

Für das silberhaltige Katalysator-System T3327 wird die Synthese analog zu  
 5 Beispiel 1 durchgeführt. Die einzigen Unterschiede zum Beispiel 1 sind, dass hier  
 die Synthese in Dunkelheit und unter Eisbadkühlung (0°C) durchgeführt wird. Im  
 Unterschied zu Beispiel 2 liegt hier ein undotierter Ag-Katalysator vor. In Tabelle  
 3 sind exemplarische Ergebnisse für die Umsetzung von Butadien zu Vinyloxiran  
 (VO) unter Verwendung des Katalysators T3327 angegeben. Dabei sind die  
 10 Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten nicht so gut wie im Beispiel 2, aber besser  
 als in Beispiel 1.

Tabelle 3:

Katalysator-Nr.	Einbauvolumen	Temperatur [°C]	GHSV [h <sup>-1</sup> ]	Umsatz	Sel zu VO	Ausbeute VO
T 3327	2,0ml	180	12000	1,20	49,43	0,59
T 3327	1ml/1ml Korund	180	12000	0,53	100,00	0,53
T 3327	1,0 mL	180	12000	0,55	65,28	0,36
T 3327	1ml/1ml Korund	200	12000	3,85	100,00	3,85
T 3327	2,0ml	200	12000	0,55	100,00	0,55
T 3327	1,0 mL	200	12000	0,00	0,00	0,00
T 3327	1ml/1ml Korund	220	12000	4,35	77,36	3,36
T 3327	1,0 mL	220	12000	3,31	46,58	1,54
T 3327	2,0ml	220	12000	2,71	55,34	1,50
T 3327	1ml/1ml Korund	240	12000	16,77	100,00	16,77
T 3327	2,0ml	240	12000	13,45	100,00	13,45
T 3327	1,0 mL	240	12000	9,88	100,00	9,88
T 3327	1ml/1ml Korund	260	12000	40,09	94,49	37,88
T 3327	1,0 mL	260	12000	36,40	100,00	36,40
T 3327	2,0ml	260	12000	62,01	54,96	34,08
T 3327	2,0ml	280	12000	100,00	0,00	0,00
T 3327	1,0 mL	280	12000	98,31	0,00	0,00
T 3327	1ml/1ml Korund	280	12000	84,68	0,00	0,00
T 3327	2,0ml	300	12000	100,00	0,00	0,00
T 3327	1,0 mL	300	12000	100,00	0,00	0,00
T 3327	1ml/1ml Korund	300	12000	86,03	0,00	0,00
T 3327	2,0ml	320	12000	100,00	0,00	0,00
T 3327	1,0 mL	320	12000	100,00	0,00	0,00
T 3327	1ml/1ml Korund	320	12000	83,26	0,00	0,00



Beispiel 4: Umsetzung von Butadien zu Vinyloxiran unter Verwendung des erfindungsgemäßen silberhaltigen Katalysators T3321:

Für das silberhaltige Katalysator-System T3321 wird die Synthese analog zu  
5 Beispiel 2 durchgeführt, allerdings bei Raumtemperatur. In Tabelle 4 sind  
exemplarische Ergebnisse für die Umsetzung von Butadien zu Vinyloxiran (VO)  
unter Verwendung des Katalysators T3321 angegeben. Auch hier sind Umsätze,  
Selektivitäten und Ausbeuten deutlich besser als im Vergleichsbeispiel 1, welches  
den Stand der Technik repräsentiert. Damit ist gezeigt, dass schon die  
10 Abwesenheit von Licht zu einer wesentlichen Verbesserung der  
Katalysatoreigenschaften führt.

Tabelle 4:

Katalysator-Nr.	Einbauvolumen	Temperatur [°C]	GHSV [h <sup>-1</sup> ]	Umsatz	Sel zu VO	Ausbeute VO
T 3321	2,0ml	180	12000	15,28	100,00	15,28
T 3321	1,0 mL	180	12000	8,70	100,00	8,70
T 3321	1ml/1ml Korund	180	12000	6,82	100,00	6,82
T 3321	2,0ml	180	6000	18,31	100,00	18,31
T 3321	1,0 mL	180	6000	15,37	100,00	15,37
T 3321	1ml/1ml Korund	180	6000	14,88	100,00	14,88
T 3321	2,0ml	200	12000	30,23	100,00	30,23
T 3321	1,0 mL	200	12000	21,63	100,00	21,63
T 3321	1ml/1ml Korund	200	12000	19,87	100,00	19,87
T 3321	2,0ml	200	6000	41,04	100,00	41,04
T 3321	1,0 mL	200	6000	30,64	100,00	30,64
T 3321	1ml/1ml Korund	200	6000	30,46	100,00	30,46
T 3321	2,0ml	200	3000	63,38	100,00	63,38
T 3321	1,0 mL	200	3000	50,29	100,00	50,29
T 3321	1ml/1ml Korund	200	3000	38,76	100,00	38,76
T 3321	2,0ml	220	12000	37,71	100,00	37,71
T 3321	1ml/1ml Korund	220	12000	36,65	100,00	36,65
T 3321	1,0 mL	220	12000	33,22	100,00	33,22
T 3321	2,0ml	220	6000	67,10	100,00	67,10
T 3321	1,0 mL	220	6000	54,69	100,00	54,69
T 3321	1ml/1ml Korund	220	6000	44,74	100,00	44,74
T 3321	2,0ml	220	3000	84,33	100,00	84,33
T 3321	1,0 mL	220	3000	72,58	100,00	72,58
T 3321	1ml/1ml Korund	220	3000	55,90	100,00	55,90
T 3321	2,0ml	240	12000	81,72	100,00	81,72
T 3321	1,0 mL	240	12000	63,68	100,00	63,68
T 3321	1ml/1ml Korund	240	12000	58,98	100,00	58,98
T 3321	2,0ml	240	6000	84,27	100,00	84,27
T 3321	1,0 mL	240	6000	72,67	100,00	72,67
T 3321	1ml/1ml Korund	240	6000	58,97	100,00	58,97
T 3321	1,0 mL	240	3000	86,85	90,60	78,68
T 3321	1ml/1ml Korund	240	3000	68,43	74,38	50,89
T 3321	2,0ml	240	3000	95,59	50,79	48,55
T 3321	1,0 mL	260	12000	78,43	100,00	78,43
T 3321	2,0ml	260	12000	93,19	72,63	67,68
T 3321	1ml/1ml Korund	260	12000	68,09	89,97	61,26
T 3321	1,0 mL	260	6000	85,72	89,77	76,96
T 3321	1ml/1ml Korund	260	6000	67,56	85,79	57,96
T 3321	2,0ml	260	6000	94,43	60,67	57,30
T 3321	1ml/1ml Korund	260	3000	74,19	29,00	21,51
T 3321	1,0 mL	260	3000	93,90	21,16	19,87
T 3321	2,0ml	260	3000	100,00	3,77	3,77
T 3321	1ml/1ml Korund	280	12000	73,59	43,89	32,30
T 3321	1,0 mL	280	12000	94,18	24,19	22,78
T 3321	2,0ml	280	12000	100,00	10,12	10,12
T 3321	1ml/1ml Korund	280	6000	72,50	38,33	27,79
T 3321	1,0 mL	280	6000	91,96	9,99	9,19
T 3321	2,0ml	280	6000	100,00	4,56	4,56
T 3321	1ml/1ml Korund	280	3000	76,78	4,34	3,33
T 3321	1,0 mL	280	3000	93,99	0,41	0,38
T 3321	2,0ml	280	3000	100,00	0,00	0,00
T 3321	1ml/1ml Korund	300	12000	75,53	25,26	19,08
T 3321	1,0 mL	300	12000	96,11	5,24	5,03
T 3321	2,0ml	300	12000	100,00	1,12	1,12
T 3321	1ml/1ml Korund	300	6000	73,66	10,66	7,85
T 3321	1,0 mL	300	6000	93,20	0,50	0,46
T 3321	2,0ml	300	6000	100,00	0,12	0,12
T 3321	1ml/1ml Korund	320	12000	76,41	10,27	7,85
T 3321	1,0 mL	320	12000	96,45	1,67	1,61
T 3321	2,0ml	320	12000	100,00	0,24	0,24

Beispiel 5: Umsetzung von Butadien zu Vinyloxiran unter Verwendung eines silberhaltigen Katalysators T2502 (geringerer Silber-Gehalt; Vergleichsbeispiel):

Zur Herstellung des silberhaltigen Katalysator-Systems T2502 wurde die  
5 Synthese des Silber-Aminkomplexes bei Raumtemperatur und Tageslicht  
durchgeführt. Dabei kommen die Nitrate in wässriger Lösung zum Einsatz. Zur  
Synthese des Ag-Aminkomplexes werden 2,52 g Oxalsäure, 2,4 g Ethylendiamin  
und 4,635 g Ag<sub>2</sub>O in 10 ml H<sub>2</sub>O gelöst und 1,36 g Ethanolamin zugegeben. Als  
Träger dienen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kugeln von Ceramtec. Die Silberbeladung beträgt im  
10 vorliegenden Falle 0,5 Gew.-% Ag auf dem Träger. Anschließend wird das  
Material für 3 Stunden bei 290° im Ofen temperaturbehandelt; dabei strömen 6  
l/min Luft über das Material. In Tabelle 5 sind exemplarische Ergebnisse für die  
Umsetzung von Butadien zu Vinyloxiran unter Verwendung des Katalysators  
T2502 zusammengefasst. Die Testung verläuft analog zu Beispiel 1.

15

Tabelle 5:

Katalysator-Nr.	Einbauvolumen	Temperatur [°C]	GHSV [h <sup>-1</sup> ]	Umsatz	Sel zu VO	Ausbeute VO
T 2502	1,0 mL	220	12000	0,00	0,00	0,00
T 2502	1,0 mL	240	12000	2,86	38,09	1,09
T 2502	1,0 mL	260	12000	9,60	100,00	9,60
T 2502	1,0 mL	280	12000	26,77	100,00	26,77
T 2502	1,0 mL	300	12000	63,48	55,53	35,25
T 2502	1,0 mL	320	12000	100,00	0,15	0,15
T 2502	1,0 mL	340	12000	100,00	0,00	0,00
T 2502	1,0 mL	340	12000	100,00	0,00	0,00
T 2502	1,0 mL	360	12000	100,00	0,00	0,00
T 2502	1,0 mL	380	12000	100,00	0,00	0,00

Beispiel 6: Umsetzung von Butadien zu Vinyloxiran unter Verwendung eines silberhaltigen Katalysators T2530 (Vergleichsbeispiel):

Zur Herstellung des silberhaltigen Katalysator-Systems T2530 wurde die  
5 Synthese des Silber-Aminkomplexes bei Raumtemperatur und Tageslicht  
durchgeführt. Dabei kommen die Nitrate in wässriger Lösung zum Einsatz. Zur  
Synthese des Ag-Aminkomplexes werden 2,52 g Oxalsäure, 1,2 g Ethylendiamin  
und 4,635 g Ag<sub>2</sub>O in 10 ml H<sub>2</sub>O gelöst und 0,68 g Ethanolamin zugegeben. Als  
Träger dienen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kugeln von Ceramtec. Die Silberbeladung beträgt im  
10 vorliegenden Falle 1,0 Gew.-% Ag auf dem Träger. Anschließend wird das  
Material für 3 Stunden bei 290° im Ofen temperaturbehandelt; dabei strömen 6  
l/min Luft über das Material. In Tabelle 6 sind exemplarische Ergebnisse für die  
Umsetzung von Butadien zu Vinyloxiran unter Verwendung des Katalysators  
T2530 zusammengefasst. Die Testung verläuft analog zu Beispiel 1. Wie auch im  
15 letzten Beispiel, so zeigt sich hier, dass insgesamt deutlich geringerer Umsätze,  
Selektivitäten und Ausbeuten erreicht werden, wenn das Wachstum der Silber-  
Kristalle nicht durch Vermeiden von Belichtung und durch Kühlen kontrolliert  
wird.

20 Tabelle 6:

Katalysator-Nr.	Einbauvolumen	Temperatur [°C]	GHSV [h <sup>-1</sup> ]	Umsatz	Sel zu VO	Ausbeute VO
T 2530	1,0 mL	220	12000	0,00	0,00	0,00
T 2530	1,0 mL	240	12000	7,24	100,00	7,24
T 2530	1,0 mL	260	12000	24,91	100,00	24,91
T 2530	1,0 mL	280	12000	41,57	100,00	41,57
T 2530	1,0 mL	300	12000	80,36	38,86	31,23
T 2530	1,0 mL	320	12000	100,00	0,14	0,14
T 2530	1,0 mL	340	12000	100,00	0,00	0,00
T 2530	1,0 mL	340	12000	100,00	0,00	0,00
T 2530	1,0 mL	360	12000	100,00	0,00	0,00
T 2530	1,0 mL	380	12000	100,00	0,00	0,00

9. Januar 2003

hte Aktiengesellschaft

H100003 MR/HT/CGZ

the high throughput experimentation company

### Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators, der zumindest Silber enthält, umfassend wenigstens einen der beiden folgenden Schritte:

(I) Umsetzen einer silberhaltigen Komponente mit mindestens einem Komplexbildner,

10

(II) Umsetzen einer silberhaltigen Komponente mit mindestens einem reduzierenden Agens,

dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Schritt zumindest teilweise bei Abwesenheit von Licht oder bei Temperaturen unterhalb von Raumtemperatur durchgeführt wird oder bei Abwesenheit von Licht und bei Temperaturen unterhalb von Raumtemperatur.

15

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren optional wenigstens einen weiteren der folgenden Schritte enthält:

20

(III) Inkontaktbringen der silberhaltigen Komponente aus (I) und/oder (II) mit einem Träger,

(IV) Kalzinieren des in Kontakt gebrachten Trägers aus (III),

wobei einer dieser Schritte, oder beide Schritte, optional bei Abwesenheit von Licht oder bei Temperaturen unterhalb von Raumtemperatur durchgeführt werden kann, oder bei Abwesenheit von Licht und bei Temperaturen unterhalb von Raumtemperatur.

25

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt der Kalzinierung bei Temperaturen von 200°C bis unterhalb von 300°C stattfindet.
- 5 4. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Komplexbildner ausgewählt wird aus der Gruppe enthaltend Amine, Diamine, Alkohole, Alkandiole, Aminalkohole, EDTA, Carbonsäuren, funktionalisierte Carbonsäure und –  
10 disäuren sowie dass das mindestens eine reduzierende Agens ausgewählt wird aus der Gruppe enthaltend Alkane, Amine, Alkohole, Wasserstoff, wasserstoffhaltige Verbindungen, Aminoalkohole, Carbonsäuren.
- 15 5. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Katalysator als Aktivmasse auf einen Träger aufgebracht oder mit einem Träger in Kontakt gebracht wird, wobei der Träger ausgewählt wird aus der folgenden Gruppe enthaltend Silikate; Aluminiumoxide; Oxide der Metalle der Haupt- und Nebengruppen, Mischoxide, gemischte Oxide oder Oxide, in denen Teile der Gitterplätze eines reinen Oxides durch mindestens ein weiteres Element ersetzt sind;  
20 kohlenstoffhaltige Substanzen; Nitride sowie Mischungen aus mindestens zwei der vorstehend genannten Träger-Materialien.
- 25 6. Katalysator der zumindest Silber enthält, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren zu seiner Herstellung mindestens einen der beiden folgenden Schritte enthält:
  - (I) Umsetzen einer silberhaltigen Komponente mit mindestens einem Komplexbildner,
  - (II) Umsetzen einer silberhaltigen Komponente mit mindestens einem reduzierenden Agens,  
30 sowie dass mindestens einer dieser Schritte zumindest teilweise bei Abwesenheit von Licht oder bei Temperaturen unterhalb von Raumtemperatur

durchgeführt wird oder bei Abwesenheit von Licht und bei Temperaturen unterhalb von Raumtemperatur.

- 5 7. Katalysator nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass in neben Silber noch mindestens ein weiteres Element des Periodensystems der Elemente vorliegt.
- 10 8. Katalysator nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine weitere Element ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend K, Rb, Cs, Sr und Ba.
- 15 9. Verwendung des Katalysators aus mindestens einem der Ansprüche 7 bis 8 oder des Katalysators hergestellt nach einem Verfahren gemäß mindestens eines der Ansprüche 1 bis 6, zur Umsetzung von mindestens einem Substrat mit mindestens einer C-C-Doppelbindung in Anwesenheit mindestens einer sauerstoffhaltigen oder sauerstoff-liefernden Komponente.
- 20 10. Verwendung nach Anspruch 9 dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Substrat mit C-C-Doppelbindung 1,3 Butadien ist, und dass als Produkt zumindest Vinyloxiran entsteht, oder dass das mindestens eine Substrat mit C-C-Doppelbindung 1,3 Butadien ist oder dass als Produkt zumindest Vinyloxiran entsteht.
- 25 11. Verwendung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in einem Festbett stattfindet.

9. Januar 2003

hte Aktiengesellschaft

H100003 MR/HT/CGZ

the high throughput experimentation company

### **Zusammenfassung**

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein silberhaltiges Katalysator-System, welches zur Umsetzung von Substraten mit mindestens einer C-C-Doppelbindung mit mindestens einer sauerstoffhaltigen oder sauerstoff-liefernden Komponente unter Bildung mindestens eines Epoxides eingesetzt werden kann. Der erfindungsgemäße silberhaltige Katalysator zeichnet sich dadurch aus, dass seine
- 10 Aktivität sowie seine Selektivität bezüglich des Zielproduktes gegenüber silberhaltigen Katalysatoren aus dem Stand der Technik signifikant erhöht ist, und zwar bedingt durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung, in welchem die Synthese eines Silber-Amin Komplexes bei Abwesenheit von Licht und bei Temperaturen unterhalb Raumtemperatur durchgeführt wird.